

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 06-025190
 (43) Date of publication of application : 01.02.1994

(51) Int.Cl. C07D241/24
 A01N 43/60

(21) Application number : 05-066261 (71) Applicant : NIPPON NOHYAKU CO LTD
 (22) Date of filing : 01.03.1993 (72) Inventor : TSUDA CHUKEI
 KUNUGIMOTO ITSUO
 OTSUKA TAKASHI
 MIURA YUZO

(30) Priority

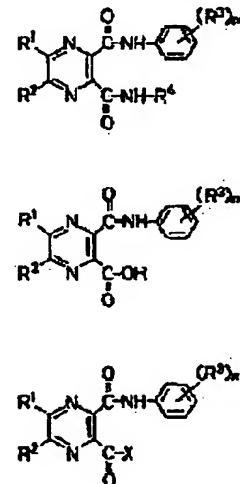
Priority number : 04 79328 Priority date : 29.02.1992 Priority country : JP
 04138012 30.04.1992 JP

(54) PYRAZINE DICARBOXYLIC ACID DIAMIDE DERIVATIVE, ITS PRODUCTION AND HERBICIDE

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a new compound capable of exhibiting excellent herbicidal activity with a low amount, innocuous to usable crops and useful as a herbicide.

CONSTITUTION: A compound of formula I (R₁ and R₂ are H, halogen, etc.; R₃ is halogen, nitro, etc.; R₄ is H, lower haloalkyl, etc.), e.g. 2,3-dimethyl-5-(5-fluoro-2-methylphenyl)aminocarbonyl-6-pyrazinoic acid chloride. This compound is obtained by halogenating a compound of formula II with a halogenating agent (e.g. oxalyl chloride) to afford a compound of formula III (X is halogen), which is reacted with amines of the formula R₄-NH₂, preferably at 0-150° C. Furthermore, when the compound of formula II is made to directly react with amines without isolating the compound of formula III, the reaction is preferably carried out in the presence of a base such as NaOH.

~~LEGAL STATUS~~~~[Date of request for examination]~~~~[Date of sending the examiner's decision of rejection]~~~~[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]~~~~[Date of final disposal for application]~~~~[Patent number]~~~~[Date of registration]~~~~[Number of appeal against examiner's decision of rejection]~~~~[Date of requesting appeal against examiner's~~

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-25190

(43)公開日 平成6年(1994)2月1日

(51)Int.Cl.
C 07 D 241/24
A 01 N 43/60

識別記号

府内整理番号
8615-4C
8930-4H

F I

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平5-66261
 (22)出願日 平成5年(1993)3月1日
 (31)優先権主張番号 特願平4-79328
 (32)優先日 平4(1992)2月29日
 (33)優先権主張国 日本 (JP)
 (31)優先権主張番号 特願平4-138012
 (32)優先日 平4(1992)4月30日
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

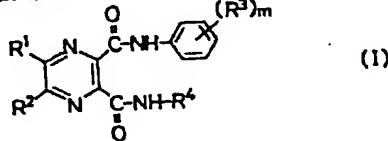
(71)出願人 000232623
 日本農業株式会社
 東京都中央区日本橋1丁目2番5号
 (72)発明者 津田 忠敬
 大阪府豊中市北条町4-8-9
 (72)発明者 横本 五男
 奈良県磯城郡田原本町宮森376-4
 (72)発明者 大塚 隆
 大阪府河内長野市南花台3丁目6番40-
 414
 (72)発明者 三浦 友三
 兵庫県西宮市門戸岡田町7-5-302
 (74)代理人 弁理士 萩 経夫 (外2名)

(54)【発明の名称】 ピラジンジカルボン酸ジアミド誘導体及びその製造方法並びに除草剤

(57)【要約】

【目的】 有用作物に無害で、低用量で高活性を示す新規除草剤を提供する。

【構成】 一般式(I)で表されるピラジンジカルボン酸ジアミド誘導体。



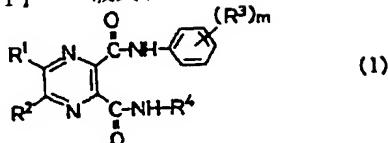
0~5の整数を示し、R⁴はH、低級アルキル、低級ハロアルキル基、シクロアルキル基又は置換シクロアルキル基を示す。)

〔式中、R¹及びR²は同一又は異なっても良く、H、ハロゲン原子、低級アルキル基又は低級ハロアルキル基を示し、R³は同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基；各々低級のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、アルコキシアルキル、アルコキシアリルコキシ、アルキルチオアルキル、アルキルチオアルコキシ、アシルオキシ、アルコキシカルボニルオキシ、アルコキシカルボニルアルコキシ、アルキルチオカルボニルアルコキシ基（これらはハロゲン置換されていてよ）；アラルキル基又は置換アラルキル基を示し、mはい〕

(2)

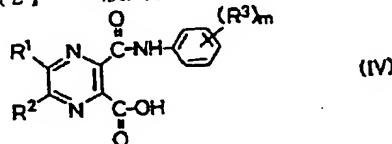
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)



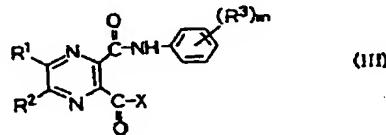
(式中、R¹ 及び R² は同一又は異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基又は低級ハロアルキル基を示し、R³ は同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、低級アルコキシ基、低級ハロアルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級ハロアルキルチオ基、低級アルコキシアルキル基、低級ハロアルコキシアルキル基、低級アルコキシアルコキシ基、低級ハロアルコキシ基、低級アルキルチオアルキル基、低級ハロアルキルチオアルコキシ基、低級アシリオキシ基、低級ハロアシリオキシ基、低級アルコキシカルボニルオキシ基、低級ハロアルコキシカルボニルオキシ基、低級アルコキシカルボニルアルコキシ基、低級ハロアルコキシカルボニルアルコキシ基、低級ハロアルキルチオカルボニルアルコキシ基、アラルキル基又はフェニル環上に同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、低級アルコキシ基、低級ハロアルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級ハロアルキルチオ基から選択される 1～5 個の置換基を有するアラルキル基を示し、m は 0～5 の整数を示し、R⁴ は水素原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、シクロアルキル基又は同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、低級アルコキシ基、低級ハロアルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級ハロアルキルチオ基から選択される 1 以上の置換基を有する置換シクロアルキル基を示す。) で表されるビラジンジカルポン酸ジアミド誘導体。

【請求項 2】 一般式(IV)



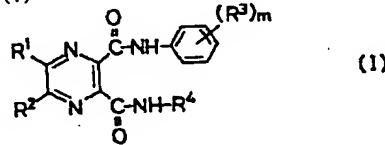
(式中、R¹ 及び R² は同一又は異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基又は低級ハロアルキル基を示し、R³ は同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、低級アルコキシ基、低級ハロアルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級ハロアルキルチオ基、低級アルコキシアルキル基、低級ハロアルコキシアルキル基、低級アルコキシアルコキシ基、低級ハロアルコキシ基)

アルコキシ基、低級アルキルチオアルキル基、低級ハロアルキルチオアルキル基、低級アルキルチオアルキル基、低級アルキルチオアルコキシ基、低級ハロアルキルチオアルコキシ基、低級アシリオキシ基、低級ハロアシリオキシ基、低級アルコキシカルボニルオキシ基、低級ハロアルコキシカルボニルオキシ基、低級アルコキシカルボニルアルコキシ基、低級ハロアルコキシカルボニルアルコキシ基、低級アルキルチオカルボニルアルコキシ基、低級ハロアルキルチオカルボニルアルコキシ基、アラルキル基又はフェニル環上に同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、低級アルコキシ基、低級ハロアルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級ハロアルキルチオ基から選択される1～5個の置換基を有するアラルキル基を示し、mは0～5の整数を示す。)で表される化合物をハロゲン化剤の存在下にハロゲン化し、一般式(111)



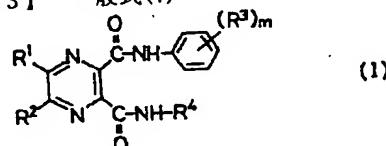
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び m は前記と同じくし、X はハロゲン原子を示す。) で表される化合物とし、該化合物(III) を単離し又は単離せずして一般式(II)
 R^4-NH_2 。
(II)

30 ルキルチオ基、低級ハロアルキルチオ基から選べる
1以上の中の置換基を有する置換シクロアルキル基を示す。) で表されるアミン類と反応させることを特徴とする一般式(1)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び m は前記と同じ。) で表されるピラジンジカルボン酸ジアミド誘導体の製造方法。

〔請求項3〕 一般式(1)



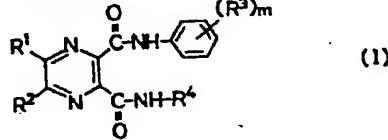
(式中、 R^1 及び R^2 は同一又は異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基又は低級ハロアルキル基を示し、 R^3 は同一又は異なっても良く、ハロゲン原子を示す。)

ン原子、水酸基、ニトロ基、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級ハロアルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級ハロアルキルチオ基、低級アルコキシアルキル基、低級ハロアルコキシアルキル基、低級アルコキシアルコキシ基、低級ハロアルコキシアルコキシ基、低級アルキルチオアルキル基、低級アルキルチオアルキル基、低級アルキルチオアルコキシ基、低級アシルオキシ基、低級ハロアシルオキシ基、低級アルコキシカルボニルオキシ基、低級ハロアルコキシカルボニルオキシ基、低級アルコキシカルボニルアルコキシ基、低級ハロアルコキシカルボニルアルコキシ基、アラルキル基又はフェニル環上に同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、低級アルコキシ基、低級ハロアルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級ハロアルキルチオ基から選択される1～5個の置換基を有するアラルキル基を示し、mは0～5の整数を示し、R⁴は水素原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、シクロアルキル基又は同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、低級アルコキシ基、低級ハロアルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級ハロアルキルチオ基から選択される1以上の置換基を有する置換シクロアルキル基を示す。)で表されるピラジンジカルボン酸ジアミド誘導体を有効成分として含有することを特徴とする除草剤。

【発明の詳細な説明】

[0 0 0 1]

【産業上の利用分野】 本発明は一般式(1)



(式中、R¹ 及び R² は同一又は異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基又は低級ハロアルキル基を示し、R³ は同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、低級アルコキシ基、低級ハロアルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級ハロアルキルチオ基、低級アルコキシアルキル基、低級ハロアルコキシアルキル基、低級アルコキシアルコキシ基、低級ハロアルコキシアルコキシ基、低級アルキルチオアルキル基、低級ハロアルキルチオアルキル基、低級アルキルチオアルコキシ基、低級ハロアルキルチオアルコキシ基、低級アシルオキシ基、低級ハロアシルオキシ基、低級アルコキシカルボニルオキシ基、低級ハロアルコキシカルボニルオキシ基、低級アルコキシカルボニルアルコキシ基、低級ハロアルコキシカルボニルアルコキシ基、低級アルキルチオ

カルボニルアルコキシ基、低級ハロアルキルチオカルボニルアルコキシ基、アラルキル基又はフェニル環上に同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、低級アルコキシ基、低級ハロアルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級ハロアルキルチオ基から選択される1～5個の置換基を有するアラルキル基を示し、mは0～5の整数を示し、R⁴は水素原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、シクロアルキル基又は同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、低級アルコキシ基、低級ハロアルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級ハロアルキルチオ基から選択される1以上の置換基を有する置換シクロアルキル基を示す。)で表されるビラジンジカルボン酸ジアミド誘導体及びその製造方法並びに除草剤に関するものである。

[0 0 0 2]

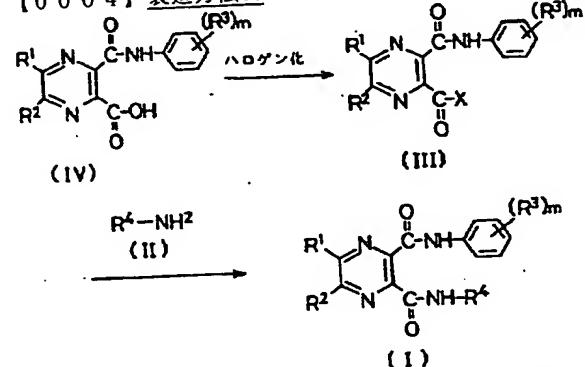
【発明が解決しようとする課題】本発明者等は新規な除草剤を創出すべく銳意研究を重ねた結果、本発明のピラジンジカルボン酸ジアミド誘導体が文献未記載の新規化合物であり、低薬量で優れた除草活性を有し、有用作物に対しても薬害を示さないことを見出し、本発明を完成させたものである。

20

[0003]

【課題を解決するための手段】本発明の一般式(1)で表されるピラジンジカルボン酸ジアミド誘導体は、例えば下記に示す製造方法により製造することができる。

〔0004〕製造方法A.



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 m 及び X は前記に同様)

〔0005〕一般式(IV)で表される化合物を不活性浴媒の存在下又は不存在下にハロケン化剤でハロゲン化を行い一般式(III)で表される化合物とし、該化合物(III)を単離し又は単離せずして塩基の存在下に一般式(II)で表されるアミン類と反応させることにより一般式(I)で表されるピラジンジカルボン酸ジアミド誘導体を製造することができる。

【0006】A-1. 一般式(IV) → 一般式(III)本反応で使用できる不活性溶媒としては、本反応の進行を著しく阻害しないものであれば良く、例えばジクロロメ

タン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、メチルセルソルブ、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等の鎖状エーテル類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類等を挙げることができ、これらの不活性溶媒は単独で若しくは混合して使用することができる。又、ハロゲン化剤を過剰に使用することにより不活性溶媒にかえることもできる。

【0007】ハロゲン化剤としては、例えば塩化オキサリル、塩化チオニル、三塩化リン、五塩化リン、臭化チオニル、三臭化リン等のハロゲン化剤を使用することができ、その使用量は一般式(IV)で表される化合物に対して等モル乃至過剰モルの範囲から選択して使用すれば良く、好ましくは過剰モル使用するのが良い。本反応の進行を促進させる目的で触媒量の沃素、塩化亜鉛、ビリジン、トリエチルアミン、ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド(HMPA)、4-ジメチルアミノビリジン、N,N'-テトラメチルウレア等を添加して反応させることもできる。

【0008】反応温度は室温乃至使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から適宜選択すれば良く、不活性溶媒を使用しない場合には20℃～150℃の範囲から選択した温度で反応を行えば良い。反応時間は反応規模、反応温度等により一定しないが、数分乃至48時間の範囲から選択すれば良い。反応終了後、目的物を含む反応液から常法により、例えば過剰のハロゲン化剤及び不活性溶媒を留去し、必要に応じて再結晶法、蒸留法等で精製することにより目的物を製造することができる。又、一般式(III)で表される化合物を単離せずに次の反応に供することもできる。

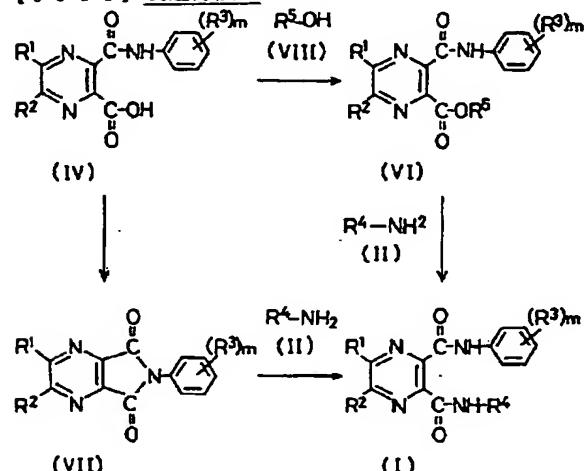
【0009】A-2. 一般式(III) → 一般式(I) 本反応で使用できる不活性溶媒としては、例えばA-1で使用する不活性溶媒の他にビリジン類等も使用することができる。本反応は等モル反応であるので等モル使用すればよいが、一般式(II)で表されるアミン類を過剰に使用することもできる。本反応の反応系に生成するハロゲン化水素酸を除くために使用する一般式(II)で表されるアミン類を一般式(III)で表される化合物に対して2倍モル以上使用しても良い。

【0010】本反応で使用できる塩基としては無機塩基又は有機塩基を使用することができ、無機塩基としては例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属塩の他に酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等の有機酸塩等を、有機塩基としては例えばトリエチルアミン、ビリジン、4-ジメチルアミノビリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.

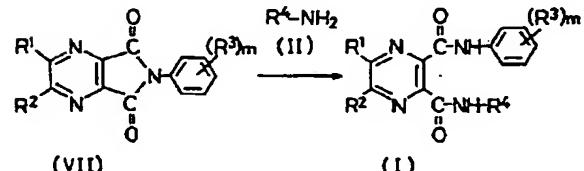
0]-7-ウンデセン(DBU)等を使用することができ、その使用量は一般式(III)で表される化合物に対して

て等モル乃至過剰モルの範囲から適宜選択すれば良い。反応温度は-10℃乃至使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から適宜選択すれば良く、好ましくは0℃乃至150℃の範囲で反応を行えば良い。反応時間は反応規模、反応温度等により一定しないが、数分乃至48時間の範囲から選択すれば良い。反応終了後、目的物を含む反応液から常法により、例えば溶媒抽出等の操作を行い、必要に応じて再結晶法、カラムクロマトグラフィー法等で精製することにより目的物を製造することができる。

10 【0011】製造方法B.



20

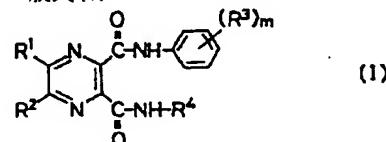


30

(式中、R¹、R²、R³、R⁴ 及びmは前記に同じくし、R⁵は低級アルキル基を示す。)

【0012】一般式(IV)で表される化合物と一般式(II)で表される低級アルコール類を不活性溶媒及び硫酸、パラトルエンスルホン酸等の脱水剤の存在下にエステル化反応を行い、一般式(VI)で表される化合物とし、該化合物(VI)を単離し、又は単離せずして一般式(II)で表されるアミン類と反応させるか、又は一般式(IV)で表される化合物を無水酢酸、酢酸ナトリウム等の存在下に環化反応を行い、一般式(VII)で表される化合物とし、該化合物(VII)を単離し、又は単離せずして一般式(II)で表されるアミン類と反応させることにより一般式(I)で表されるビラジンジカルボン酸ジアミド誘導体を製造することもできる。

40 【0013】以下に本発明の一般式(I)で表されるビラジンジカルボン酸ジアミド誘導体の代表的な化合物を表1に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。一般式(I)



【0014】

7
表1

No	R ¹	R ²	(R ³)m	R ⁴	物性
1	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-Cl	CH ₃	m.p 225-226 °C
2	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-Cl	C ₂ H ₅	m.p 176-177 °C
3	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-Cl	n-C ₃ H ₇	m.p 180-182 °C
4	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-Cl	i-C ₃ H ₇	m.p 171-173 °C
5	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-Cl	n-C ₄ H ₉	m.p 157-159 °C
6	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-Cl	i-C ₄ H ₉	m.p 167-168 °C
7	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-Cl	s-C ₄ H ₉	m.p 160-162 °C
8	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-Cl	s-C ₄ H ₉	m.p 169-170 °C (R体)
9	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-Cl	s-C ₄ H ₉	m.p 170 °C (S体)
10	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-Cl	t-C ₄ H ₉	m.p 189-190 °C
11	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-Cl	n-C ₅ H ₁₁	m.p 182-183 °C

【0015】

表1(続き)

No	R ¹	R ²	(R ³)m	R ⁴	物性
12	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-Cl	i-C ₅ H ₁₁	m.p 155-157 °C (ラセミ体)
13	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-F	CH ₃	m.p 215-216 °C
14	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-F	C ₂ H ₅	m.p 187-188 °C
15	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-F	n-C ₃ H ₇	m.p 183-184 °C
16	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-F	i-C ₃ H ₇	m.p 199.5 °C
17	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-F	n-C ₄ H ₉	m.p 167 °C
18	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-F	i-C ₄ H ₉	m.p 169-170 °C
19	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-F	s-C ₄ H ₉	m.p 175 °C (ラセミ体)
20	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-F	s-C ₄ H ₉	m.p 180-182 °C (R体)
21	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-F	s-C ₄ H ₉	m.p 181 °C (S体)
22	CH ₃	CH ₂	2-CH ₃ -5-F	t-C ₄ H ₉	m.p 205-206 °C
23	CH ₃	CH ₂	2-CH ₃ -5-F	n-C ₅ H ₁₁	m.p 172 °C
24	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-F	i-C ₅ H ₁₁	m.p 162-162.5 °C
25	CH ₃	CH ₃	2,5-(CH ₃) ₂	c-C ₃ H ₅	m.p 166-168 °C
26	CH ₃	CH ₃	2,5-(CH ₃) ₂	c-C ₄ H ₇	m.p 191-192 °C
27	CH ₃	CH ₃	2,5-(CH ₃) ₂	c-C ₆ H ₉	m.p 187-190 °C
28	CH ₃	CH ₃	2,5-(CH ₃) ₂	c-C ₆ H ₁₁	m.p 204-206 °C
29	CH ₃	CH ₃	2,5-(CH ₂) ₂	c-C ₇ H ₁₃	m.p 185-187 °C
30	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-F	c-C ₈ H ₁₆	m.p 193-194 °C

【0016】

9
表1(続き)

10

No	R ¹	R ²	(R ³)m	R ⁴	物性
3 1	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-F	c-C ₆ H ₇	m.p. 195-197 °C
3 2	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-F	c-C ₆ H ₆	m.p. 206-209 °C
3 3	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-F	c-C ₆ H ₁₁	m.p. 204-205 °C
3 4	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-F	c-C ₇ H ₁₃	m.p. 189-191 °C
3 5	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-Cl	c-C ₆ H ₆	m.p. 179-180 °C
3 6	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-Cl	c-C ₆ H ₇	m.p. 205-207 °C
3 7	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-Cl	c-C ₆ H ₆	m.p. 217-219 °C
3 8	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-Cl	c-C ₆ H ₁₁	m.p. 206-208 °C
3 9	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -5-Cl	c-C ₇ H ₁₃	m.p. 203-205 °C
4 0	H	H	2, 6-(C ₂ H ₅) ₂	n-C ₆ H ₇	m.p. 176.7 °C
4 1	H	H	2, 6-(C ₂ H ₅) ₂	i-C ₆ H ₇	m.p. 177.8 °C
4 2	H	H	2, 6-(C ₂ H ₅) ₂	i-C ₆ H ₆	m.p. 178.4 °C

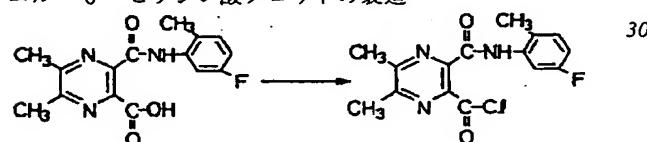
注：表中、c-とあるのは脂環式化合物を示す。

【0017】本発明の一般式(I)で表されるピラジンジカルボン酸ジアミド誘導体の原料化合物である一般式(I-V)で表される化合物はCava等の方法(Organic Syntheses col., Vol. , p 94 4, 1973)により製造することができる。

【0018】

【実施例】以下に本発明の代表的な実施例を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

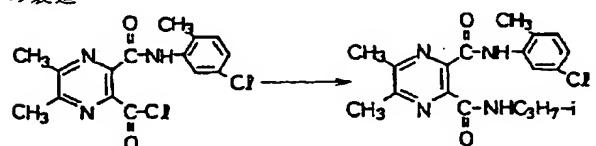
【0019】実施例11-1. 2, 3-ジメチル-5-(5-フルオロ-2-メチルフェニル)アミノカルボニル-6-ピラジン酸クロリドの製造



* 2, 3-ジメチル-5-(5-フルオロ-2-メチルフェニル)アミノカルボニル-6-ピラジンカルボン酸3 20 2, 34 g (106.73ミリモル)を無水塩化メチレン50mlに溶解し、該溶液中に攪拌下に塩化オキサリル27.09 g (213.46ミリモル)を加えた後、ジメチルホルムアミドを1滴ずつ合計10滴加え、室温下に12時間反応を行った。反応終了後、反応液を減圧下に濃縮し、残渣に無水ベンゼンを加えて不溶物を濾別し、濾液を減圧下に濃縮し、得られた残渣を低温室に一昼夜放置することにより目的物を結晶として28.29 g 得た。

物性 m.p. 244-255°C

【0020】1-2. 2, 3-ジメチル-5-(5-クロロ-2-メチルフェニル)アミノカルボニル-6-ピラジンカルボン酸イソプロピルアミド(化合物No 4)の製造



收率 82.4%

※ (5-クロロ-2-メチルフェニル)アミノカルボニル-6-ピラジン酸クロリド1.50 g (4.44ミリモル)を無水塩化メチレン20mlに溶解し、攪拌下にイソプロピルアミン0.52 g (8.88ミリモル)及びトリエチルアミン0.90 g (8.88ミリモル)の混合液を加えて室温下に2時間反応を行った。反応終了後、反応溶液を水洗して塩化メチレン層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧下に留去し、得られた残渣をジオキサンから再結晶することにより目的物0.82 gを得た。

1-1. と同様にして製造した2, 3-ジメチル-5-*

物性 m.p. 171-173°C

【0021】本発明の一般式(I)で表されるピラジンジカルボン酸ジアミド誘導体を有効成分として含有する除草剤は、例えばノビエ(タイヌビエの俗称、イネ科1年

收率 51%

生草、水田の強害草)、タマガヤツリ(カヤツリグサ科1年生草、水田の害草)、マツバイ(カヤツリグサ科多年生草、湿地、水路、水田に発生、水田の代表的多年生

11

害草)、ウリカワ(オモダカ科、水田、湿地、溝に発生する多年生害草)、ホタルイ(カヤツリグサ科多年生草、水田、湿地、溝に発生)、エンバク(イネ科越年草、平地、荒地、畑地に発生)、ヨモギ(キク科多年生草、山野、地に発生)、メヒシバ(イネ科1年生草、畑、樹園地の代表的強害草)、ギシギシ(タデ科多年生草、畑地、道端に発生)、コゴメガヤツリ(カヤツリグサ科1年生草、アオビュ(ヒユ科1年生草、空き地、道端、畑地に発生)、オナモミ(キク科1年生草、畑地の害草)、イチビ(アオイ科1年生草、畑地の害草)、ヨウシュチョウセンアサガオ(ヒルガオ科1年生草、畑地の害草)、オオイヌノフグリ(ゴマノハグサ科1~2年生草、畑地の害草)、ヤエムグラ(アカネ科1年生草、畑地、樹園地の害草)等の水田、畑、樹園地、湿地等に発生する1年生及び多年生雑草を除草するのに有用である。

【0022】本発明の一般式(I)で表されるピラジンジカルボン酸ジアミド誘導体を有効成分として含有する除草剤は出芽前及び出芽後にある雑草に対して優れた除草効果を示すことから、有用植物の植え付け予定地に予め処理するとか、有用植物の植え付け後(有用植物が樹園のごとく既に定植されている場合を含む)雑草の発生始期から生育期に処理することにより本発明除草剤の有する特徴ある生理活性を効果的に発現させることができ。しかし本発明の除草剤はこのような態様おいてのみ使用されねばならないというものではなく、例えば本発明除草剤は水田用除草剤として使用することができるばかりでなく、一般雑草の除草剤としても使用することができ、例えば刈り取り跡、休耕田畑、畦畔、農道、水路、牧草造成地、墓地、公園、道路、運動場、建物の周辺の空き地、開墾地、線路端、森林等の一般雑草の駆除のために使用することもできる。この場合、雑草の発生始期までに処理するのが経済的に最も効果的であるが、必ずしもこれに限定されず、生育期にある雑草をも防除することが可能である。

【0023】本発明の一般式(I)で表されるピラジンジカルボン酸ジアミド誘導体を除草剤として使用する場合、農薬製剤上の常法に従い、使用上都合の良い形状に製剤して使用するのが一般的である。即ち、本発明の一般式(I)で表されるピラジンジカルボン酸ジアミド誘導体は、これらを適当な不活性担体に、又は必要に応じて補助剤と一緒に、適当な割合に配合して溶解、分離、懸濁、混合、含浸、吸着若しくは付着させ、適宜の剤形、例えば懸濁剤、乳剤、液剤、水和剤、粒剤、粉剤、錠剤等に製剤して使用すれば良い。

【0024】本発明で使用できる不活性担体としては固体又は液体の何れであっても良く、固体の担体になりうる材料としては、例えばダイズ粉、穀物粉、木粉、樹皮粉、鋸粉、タバコ茎粉、クルミ殻粉、ふすま、繊維素粉末、植物エキス抽出後の残渣、粉碎合成樹脂等の合成重

12

合体、粘土類(例えばカオリン、ベントナイト、酸性白土等)、タルク類(例えばタルク、ピロフィライド等)、シリカ類(例えば珪藻土、珪砂、雲母、ホワイトカーボン〔含水微粉珪素、含水珪酸ともいわれる合成高分散珪酸で、製品により珪酸カルシウムを主成分として含むものもある。])、活性炭、イオウ粉末、軽石、焼成珪藻土、レンガ粉碎物、フライアッシュ、砂、炭酸カルシウム、磷酸カルシウム等の無機鉱物性粉末、硫安、磷酸、硝安、尿素、塩安等の化学肥料、堆肥等を挙げる

10 ことができ、これらは単独で若しくは二種以上の混合物の形で使用される。

【0025】液体の担体になりうる材料としては、それ自体溶媒能を有するものの他、溶媒能を有さずとも補助剤の助けにより有効成分化合物を分散させうこととなるものから選択され、例えば代表例として次に挙げる担体を例示できるが、これらは単独で若しくは2種以上の混合物の形で使用され、例えば水、アルコール類(例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール等)、ケトン類(例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサン等)、エーテル類(例えばエチルエーテル、ジオキサン、セロソルブ、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等)、脂肪族炭化水素類(例えばケロシン、鉱油等)、芳香族炭化水素類(例えばベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベン、トナフサ、アルキルナフタレン等)、ハロゲン化炭化水素類(例えばジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等)、エステル類(例えば酢酸エチル、ジイソブチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオチルフタレート等)、アミド類(例えばジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等)、ニトリル類(例えばアセトニトリル等)、ジメチルスルホキシド類等を挙げることができる。他の補助剤としては次に例示する代表的な補助剤をあげることができ、これらの補助剤は目的に応じて使用され、単独で、ある場合は二種以上の補助剤を併用し、又ある場合には全く補助剤を使用しないことも可能である。

【0026】有効成分化合物の乳化、分散、可溶化及び/又は湿潤の目的のために界面活性剤が使用され、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレン高級脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン樹脂酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、アルキルアリールスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸縮合物、リグニンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル等の界面活性剤を例示することができる。又、有効成分化合物の分散安定化、粘着及び/又は結合の目的のため、例えばカゼイン、ゼラチン、澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、ポリ

13

ビニルアルコール、松根油、糠油、ペントナイト、リグニンスルホン酸塩等の補助剤を使用することもできる。

【0027】固体製品の流動性改良のために次に挙げる補助剤を使用することもでき、例えばワックス、ステアリン酸塩、燐酸アルキルエステル等の補助剤を使用できる。懸濁性製品の解こう剤として、例えばナフタレンスルホン酸縮合物、縮合燐酸塩等の補助剤を使用することもできる。消泡剤としては、例えばシリコーン油等の補助剤を使用することもできる。有効成分化合物の配合割合は必要に応じて加減することができ、例えば粉剤あるいは粒剤とする場合は0.01~50重量%、又乳剤あるいは水和剤とする場合も同様0.01~50重量%が適当である。

【0028】本発明の一般式(I)で表されるピラジンジカルボン酸ジアミド誘導体を有効成分として含有する除草剤は各種雑草を枯殺し若しくは生育を抑制するためにそのまま、又は水等で適宜希釈し、若しくは懸濁させた形で殺草若しくは生育抑制に有効な量を当該雑草に、又*

処方例1

本発明化合物	50部
キシレン	40部
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルと アルキルベンゼンスルホン酸カルシウムとの混合物	10部
以上を均一に混合溶解して乳剤とする。	

処方例2

本発明化合物	3部
クレー粉末	82部
珪藻土粉末	15部

以上を均一に混合粉碎して粉剤とする。

【0030】

30

処方例3

本発明化合物	5部
ペントナイトとクレーの混合粉末	90部
リグニンスルホン酸カルシウム	5部

以上を均一に混合し、適量の水を加えて混練し、造粒、乾燥して粒剤とする

。

処方例4

本発明化合物	20部
カオリンと合成高分散珪酸	75部
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルとアル キルベンゼンスルホン酸カルシウムとの混合物	5部

以上を均一に混合粉碎して水和剤とする。

【0031】

【試験例】試験例1 出芽後の水田雑草に対する除草効果試験。1万分の1アールボットに土壤を詰めて水田状態にし、水田雑草であるノビエ、ホタルイの種子、ミズガヤツリ及びウリカワの魂茎を一葉期になるように調整した。これに本発明化合物（表1記載の化合物）を有効

除草活性の判定基準：

5 . . . 95%以上の殺草率。

*は当該雑草の発生若しくは生育が好ましくない場所において茎葉又は土壤に適用して使用すればよい。本発明の一般式(I)で表されるピラジンジカルボン酸ジアミド誘導体を有効成分として含有する除草剤の使用量は種々の因子、例えば目的、対象雑草、作物の生育状況、雑草の発生傾向、天候、環境条件、剤型、施用方法、施用場所、施用時期等により変動するが、有効成分化合物として1ヘクタール当たり0.1g~10kgの範囲から目的に応じて適宜選択すれば良い。本発明の一般式(I)で表されるピラジンジカルボン酸ジアミド誘導体を有効成分として含有する除草剤を更に防除対象雑草、防除適期の拡大のため、或いは薬量の低減をはかる目的で他の除草剤と混合して使用することも可能である。以下に本発明の代表的な処方例及び試験例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、処方例中、部とあるのは重量部を示す。

【0029】

10

成分とする薬剤を有効成分量として1ヘクタール当たり5kgとなるように薬剤処理をした。処理21日後に除草効果を調査し、無処理と比較して除草率を算出し、下記の基準に従って判定を行った。又、同時に稻に対する薬害の調査も行い、下記基準で判定した。

【0032】

15

4 . . . 70%以上95%未満の殺草率。
 3 . . . 50%以上70%未満の殺草率。
 2 . . . 30%以上50%未満の殺草率。
 1 . . . 10%以上30%未満の殺草率。
 0 . . . 10%未満の殺草率。

薬害の判定基準：

5 . . . 90%以上100%の殺草率。
 4 . . . 80%以上90%未満の殺草率。
 3 . . . 50%以上80%未満の殺草率。
 2 . . . 30%以上50%未満の殺草率。
 1 . . . 1%以上30%未満の殺草率。
 0 . . . 0

【0033】結果を表2に示す。

表2

No	薬量 kg/ha	薬害 水稻	除草効果			
			ノビエ	ホタルイ	ウリカワ	ミズガヤツリ
3	5	1	4	3	4	4
4	5	2	4	4	4	4
5	5	0	4	3	4	0
6	5	1	5	4	5	5
7	5	3	5	4	5	5
8	5	1	4	4	5	4
9	5	2	4	3	5	4
12	5	0	3	2	4	3
15	5	1	4	4	4	5
16	5	1	5	4	5	4
17	5	2	5	4	5	0
18	5	3	3	2	2	4
19	5	2	5	4	5	0
20	5	3	5	4	5	5
21	5	2	3	3	4	2
24	5	1	4	3	4	4
26	5	2	5	1	4	3
27	5	2	5	4	5	5
31	5	2	5	3	4	4
32	5	2	5	4	4	5
35	5	1	3	2	4	0
36	5	1	5	3	4	4
37	5	0	5	4	3	3

【0034】試験例2 出芽前の畑地雑草に対する除草効果縦10cm×横20cm×高さ5cmのポリエチレン製パットに土壤を詰め、これに畑地雑草であるノビエ、イチビ、オナモミ、ヤエムグラ、オオイヌノフグリ、及び畑地作物としてダイズ及びコムギの種子を播種覆土した。これに本発明化合物（第1表記載の化合物）

を有効成分とする薬剤を所定濃度の散布液として処理した。処理14日後に除草効果を調査し、試験例1と同様にして殺草率を算出し、判定を行った。同時にダイズ及びコムギに対する薬害を調査して、試験例1に準じて判定を行った。

【0035】結果を表3に示す。

17

表3

No	菜量 kg/ha	薬害		除草効果				
		コムギ	ダイズ	BAR	VLE	COC	CLE	BIR
1	5	1	0	1	0	0	1	5
2	5	1	0	2	2	5	2	5
3	5	2	0	3	5	2	3	5
4	5	2	0	4	5	5	5	5
5	5	2	0	3	5	3	2	5
6	5	4	0	5	5	5	5	5
7	5	4	0	5	5	5	5	5
8	5	2	0	5	5	5	5	5
9	5	2	0	5	5	5	3	5
10	5	1	0	4	5	5	2	5

【0036】

表3(続き)

No	菜量 kg/ha	薬害		除草効果				
		コムギ	ダイズ	BAR	VLE	COC	CLE	BIR
12	5	0	0	4	5	2	1	5
14	5	1	0	0	3	4	0	5
15	5	2	0	2	5	5	5	5
16	5	2	0	3	4	4	5	5
17	5	2	0	4	5	3	2	5
18	5	2	0	2	5	5	2	5
19	5	3	0	2	5	5	5	5
20	5	3	0	2	5	4	4	5
21	5	2	0	4	4	5	5	5
22	5	2	0	4	5	5	1	5
24	5	1	0	2	5	0	0	5
25	5	0	0	0	2	0	2	5
26	5	0	1	2	5	2	5	5
27	5	1	4	5	5	5	5	5
28	5	0	1	1	5	0	0	5
29	5	0	0	1	2	0	5	5
30	5	0	0	0	5	5	2	5
31	5	1	1	2	5	5	5	5
32	5	1	1	4	5	5	2	5
33	5	0	0	0	5	4	2	5
34	5	0	0	0	2	0	1	5
35	5	0	1	1	4	5	4	5

【0037】

表3 (続き)

No	薬量 kg/ha	薬害		除草効果				
		コムギ	ダイズ	BAR	VLE	COC	CLE	BIR
36	5	2	0	4	5	5	5	5
37	5	0	1	4	5	5	5	5
38	5	0	0	2	2	1	2	5
40	5	2	1	4	5	5	5	5
41	5	3	2	5	5	5	5	5
42	5	3	3	3	5	5	5	5

【0038】

表3中の雑草名の略号は以下の雑草を示す。

BAR・・・ノビエ

VLE・・・イチビ

COC・・・オナモミ

CLE・・・ヤエムグラ

BIR・・・オオイヌノフグリ

【0039】試験例3 出芽後の畠地雑草に対する除草効果縦10cm×横20cm×高さ5cmのポリエチレン製パットに土壌を詰め、これに下記の畠地有害雑草及び畠作作物としてダイズ及びコムギの種子を播種覆土し、各々下記の葉期になるまで生育させ、これに本発明

20 化合物（第1表記載の化合物）を有効成分とする薬剤を所定濃度の散布液として処理した。処理14日後に除草効果を調査し、試験例1と同様にして殺草率を算出し、判定を行った。同時にダイズ及びコムギに対する薬害を調査して、試験例1に準じて判定を行った。

供試雑草種及びその葉期並びにダイズ及びコムギの葉期：

ノビエ	2葉期
イチビ	2葉期
オナモミ	1葉期
ヤエムグラ	2葉期
オオイヌノフグリ	1葉期
コムギ	2葉期
ダイズ	1葉期

【0040】結果を表4に示す。

表4

No	薬量 kg/ha	薬害		除草効果				
		コムギ	ダイズ	BAR	VLE	COC	CLE	BIR
2	5	0	0	0	2	4	2	4
3	5	0	0	0	2	3	2	4
4	5	0	0	0	2	4	2	5
6	5	0	1	0	2	4	2	5
7	5	0	0	0	2	4	2	5
8	5	0	0	0	4	4	2	5
9	5	0	0	0	3	3	2	4
13	5	0	0	0	1	1	1	5
14	5	0	0	0	1	2	4	5
15	5	0	1	2	3	4	1	5
16	5	1	2	1	2	4	3	5
17	5	0	2	0	4	1	2	4

[0041]

表4(続き)

No	薬量 kg/ha	薬害		除草効果				
		コムギ	ダイズ	BAR	VLE	COC	CLE	BIR
18	5	1	1	1	3	4	2	5
19	5	2	2	1	5	4	5	5
20	5	2	2	1	5	5	3	5
24	5	1	0	0	3	1	2	5
25	5	1	2	1	3	4	4	5
26	5	0	1	0	3	4	2	4
27	5	0	1	1	4	4	4	4
30	5	0	1	0	4	4	3	5
31	5	0	0	0	4	2	1	5
32	5	0	1	1	4	4	3	5
35	5	0	0	0	2	4	4	4
36	5	0	1	0	4	4	3	5
37	5	0	0	0	3	3	1	2
40	5	1	3	1	5	4	5	5
41	5	1	5	0	5	4	5	5
42	5	0	2	0	4	4	4	5